



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 30 299 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 08 F 10/06
C 08 F 4/642
C 08 F 4/68
// C 08 F 4/646,4/58

②1 Aktenzeichen: P 41 30 299.0
②2 Anmeldetag: 12. 9. 91
④3 Offenlegungstag: 18. 3. 93

DE 41 30 299 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:
Littmann, Dieter, Dr., 6800 Mannheim, DE; Evertz,
Kaspar, Dr., 6707 Schifferstadt, DE; Schlund,
Rueger, Dr., 6800 Mannheim, DE; Muehlenbernd,
Thomas, Dr., Tokio/Tokyo, JP; Konrad, Rainer, Dr.,
6701 Gönheim, DE; Klimesch, Roger, Dr., 6146
Alsbach-Hähnlein, DE; Kerth, Juergen, Dr., 6719
Carlsberg, DE; Schweier, Guenther, Dr., 6701
Friedelsheim, DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Polypropylen unter Hochdruck

⑤7 Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten des
Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen
Olefinen oder deren Mischungen, wobei man bei Drücken
von 100 bis 3000 bar und bei Temperaturen von 100 bis 330°C
polymerisiert und als Katalysator ein Metallocenkatalysator-
system verwendet.

DE 41 30 299 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen Olefinen oder deren Mischungen.

Verfahren zur Herstellung von Homo- und/oder Copolymerisaten des Propylens bei niederen Drücken und unter Verwendung von Ziegler-Katalysatorsystemen sind z. B. aus der EP-A 3 51 392 und der EP-A 3 21 852 bekannt. Hierbei liegen jedoch heterogene Systeme vor, die Produktivitäten sind nicht zufriedenstellend und die Auswahl an Comonomeren ist eingeschränkt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Homo- und/oder Copolymerisaten des Propylens zur Verfügung zu stellen, welches die genannten Nachteile nicht aufweist.

Demgemäß wurde ein Verfahren von Homopolymerisaten des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen Olefinen oder deren Mischungen gefunden, wobei man bei Drücken von 100 bis 3000 bar und bei Temperaturen von 100 bis 330°C polymerisiert und als Katalysator ein Metallocenkatalysatorsystem verwendet.

Nach diesen Verfahren erhält man lineare Homopolymerisate des Propylens bzw. lineare Copolymerisate, die Kurzkettenverzweigungen aufweisen.

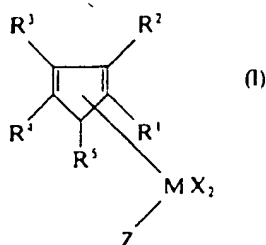
Als Olefine, die mit Propylen copolymerisiert werden können, haben sich cyclische Olefine mit 3 bis 12 C-Atomen, bevorzugt mit 4 bis 8 C-Atomen, Diene, insbesondere α, ω -Diene mit 4 bis 10 C-Atomen wie Hexadien-1,5 und Olefine mit 2 bis 10 C-Atomen, bevorzugt Ethylen, Butene und Hexene als geeignet erwiesen, wobei die α -Olefine besonders bevorzugt sind. Diese Olefine können auch Aryl- oder Heteroelementsubstituenten wie Styrol oder ungesättigte substituierte Silane aufweisen.

In der Regel werden diese Comonomeren in Mengen von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 1 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Propylen eingesetzt.

Als Katalysatoren werden Metallocenkatalysatorsysteme verwendet, die als aktiven Bestandteil u. a. eine Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal enthalten. Vorzugsweise werden dabei solche Komplexverbindungen verwendet, bei denen das Metallatom über π -Bindungen mit ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffatomen verbunden ist, beispielsweise Cyclopentadienyl-, Fluorenyl- oder Indenylgruppen. Weiterhin sind die bevorzugt eingesetzten Komplexverbindungen dadurch gekennzeichnet, daß das Metallatom noch mit weiteren Liganden, insbesondere mit Fluor, Chlor, Brom und Iod oder einem C₁- bis C₁₀-Alkyl, beispielsweise einer Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe, verknüpft sein kann. Besonders geeignete Komplexverbindungen enthalten dabei insbesondere Chlor.

Bevorzugte Metallocenkatalysatorsysteme enthalten als aktive Bestandteile

a) einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

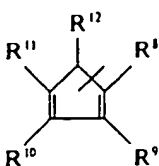
X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder -OR⁶, wobei

R⁶ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet,

R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₆-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für ungesättigte, 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R⁷)₃ mit

R⁷ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,

Z für X oder



steht, wobei die Reste

R^8 bis R^{12} Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{13})_3$ mit

R^{13} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, oder wobei die Reste

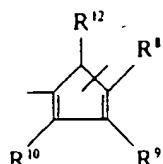
R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung $-[Y(R^{14})_2]_n-E-$ bilden, in der

Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

R^{14} für C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{10} -Aryl

n für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4

E für



oder A steht, wobei

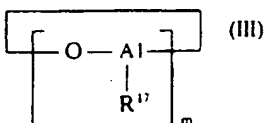
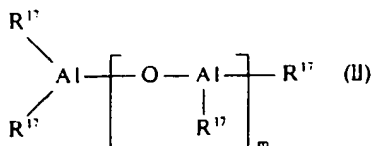
A $-O-$, $-S-$, $>NR^{15}$ oder $>PR^{15}$ bedeutet,

mit R^{15} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl oder $Si(R^{16})_3$

mit R^{16} C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder Alkylaryl

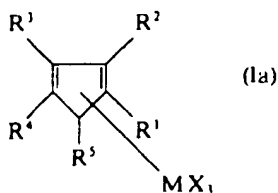
sowie

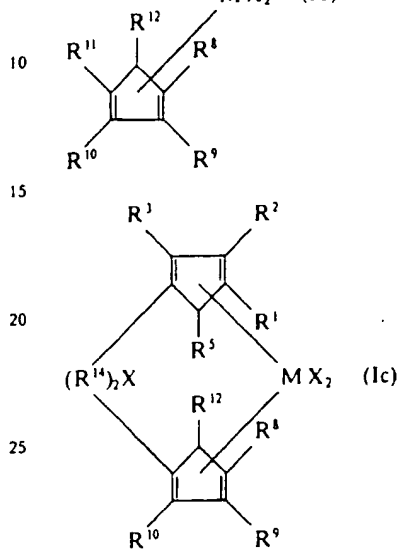
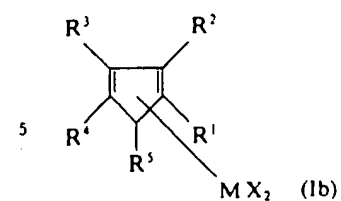
b) eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel II oder III



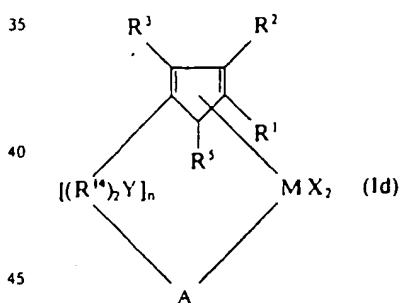
wobei R^{17} eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht.

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel I sind





und



bevorzugt.

Von den Verbindungen der Formel Ia sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

X Chlor und

R¹ bis R⁵ Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl

bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel Ib sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

M für Zirkonium oder Hafnium steht,

X für Chlor,

R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Si(R⁷)₃,R⁶ bis R¹⁰ Wasserstoff, C₁- bis C₄-Alkyl oder Si(R¹³)₃

bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel Ib geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind,

bevorzugt sind die unsubstituierten Cyclopentadienylreste.

Von den Verbindungen der Formel Ic sind diejenigen besonders geeignet, in denen

R¹ und R⁸ gleich sind und für Wasserstoff oder C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen stehen.

R⁵ und R¹² gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen
 R², R³, R⁹ und R¹⁰ die Bedeutung R³ und R¹⁰ C₁- bis C₄-Alkyl R² und R⁹ Wasserstoff haben oder zwei benachbarte Reste R² und R³ sowie R⁹ und R¹⁰ gemeinsam für ungesättigte, 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen,
 R¹⁴ für C₁- bis C₈-Alkyl,
 M für Zirkonium oder Hafnium,
 Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff und
 X für Chlor stehen.

5

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen sind u.a.

10

Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Methylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-dimethylzirkonium,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-ethylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-tert.-butylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Diethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdibromid,
 Dimethylsulfidbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-5-ethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid und
 Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-hafniumdichlorid.

15

20

25

30

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel Id sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M für Zirkonium oder Hafnium,
 X für Chlor oder C₁- bis C₁₀-Alkyl stehen,
 Y für Silicium oder Kohlenstoff steht, wenn n = 1 ist oder für Kohlenstoff, wenn n = 2 ist
 R¹⁴ für C₁- bis C₈-Alkyl, C₅- und C₆-Cycloalkyl oder C₆- bis C₁₀-Aryl,
 A für -O-, -S-, >NR¹⁵ und
 R¹ bis R³ und R⁵ für Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Si(R⁷)₃ stehen.

35

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist.

40

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u. a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359 – 370 beschrieben.

Die Metallocenkomplexe können auch in kationischer Form vorliegen, wie in der EP-A 2 77 003 und der EP-A 2 77 004 beschrieben wird.

45

Neben der Komplexverbindung enthalten die Metallocenkatalysatorsysteme in der Regel noch oligomere Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formel II oder III, wobei R¹⁷ bevorzugt für Methyl- oder Ethylgruppen und m bevorzugt für eine Zahl von 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser und ist u. a. in der EP-A 2 84 708 und der US-A 47 94 096 beschrieben.

50

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linear als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

55

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems und die oligomere Alumoxanverbindung in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der oligomeren Alumoxanverbindung und dem Übergangsmetall aus der Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems im Bereich von 10 : 1 bis 10⁶ : 1, insbesondere im Bereich von 10 : 1 bis 10⁴ : 1 liegt.

60

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden die Katalysatoren i. a. in einer Menge von 10⁻¹ bis 10⁻⁹, bevorzugt von 10⁻² bis 10⁻⁵ mol/l Metall eingesetzt.

Das Verfahren kann in den üblichen für die Hochdruckpolymerisation verwendeten Reaktoren durchgeführt werden, beispielsweise in Rührautoklaven.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, vor der Polymerisation zunächst die Komplexverbindung von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems mit der oligomeren Alumoxanverbindung zu vermischen, wodurch sich ein aktiviertes Katalysatorsystem bildet. Die Dauer dieses Aktivierungsschrittes beträgt üblicherweise 1 bis 120 Minuten, vorzugsweise 10 bis 100 Minuten. Die Vermischung wird bevorzugt in der Weise

65

durchgeführt, daß man die Komplexverbindung mit einer Lösung der oligomeren Alumoxanverbindung in einem inerten Lösungsmittel, beispielsweise in Benzol, Toluol, Hexan, Heptan oder deren Mischungen, bei Temperaturen von 0 bis 50°C in Kontakt bringt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann so durchgeführt werden, daß die Lösungen aus Komplexverbindungen und oligomeren Alumoxanverbindungen vor dem Reaktor gemischt und/oder in den Reaktor an mehreren Stellen eingespeist werden. Die Polymerisation kann absatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Man arbeitet bei Drücken von 100 bis 3500 bar, bevorzugt von 500 bis 3000 bar, insbesondere von 1000 bis 3000 bar und bei Temperaturen von 100 bis 330°C, bevorzugt von 120 bis 300°C, insbesondere von 120 bis 250°C. Die Verweilzeiten liegen im Bereich von 20 bis 240, bevorzugt von 30 bis 120 Sekunden.

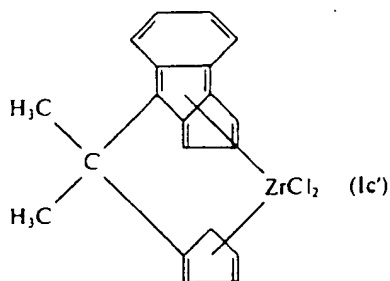
Die wesentlichen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß hohe Produktivitäten erzielt werden, daß die Auswahl an Comonomeren sehr groß ist, daß hohe Umsätze bei kurzen Verweilzeiten und hohe Molekulargewichte erreicht werden.

Beispiele

Beispiele 1

Herstellung eines Propylen-Homopolymerisats (PP)

440 mg (≈ 1 mmol)



wurden in einer Mischung aus 50 ml (36 g, 0,5 mol) Aluminiumtrimethyl und 290 g 1,53 molarer toluolischer Methylaluminoxan-Lösung (0,5 mol) in 10 l Toluol gelöst. Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wurde in einem kontinuierlich arbeitenden Hochdruck-Rührautoklav 10 m³ Propylen/h und die oben beschriebene Lösung dosiert.

Über die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse gibt Tabelle 1 Aufschluß.

Das mittlere Molekulargewicht \bar{M}_w (Gewichtsmittelwert) wurde durch Gelpermeationschromatographie bestimmt.

Tabelle 1

Temperatur [°C]	Druck [bar]	g Ic'/h	Verweilzeit [min]	Produktivität [g PP/g Ic' · h]	\bar{M}_w
149	1510	0,17	1,5	8380	2000

Beispiel 2

Herstellung eines Propylen-Ethylen-Copolymerisats

Es wurde wie in dem Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurde eine Mischung aus Propylen und Ethylen polymerisiert.

Die Versuchsbedingungen und die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

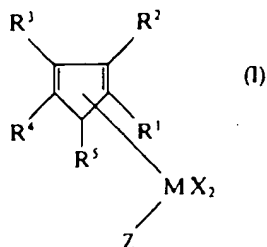
Temperatur [°C]	Druck [bar]	g Ic'/h	Gew.-% Propylen zu Gew.-% Ethylen im Gasmisch	Produktivität [g Polymer/g Ic' · h]	\bar{M}_w
190	1508	0,078	77/23	24 358	10 000

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Homopolymerisaten des Propylens oder Copolymerisaten des Propylens mit anderen Olefinen oder deren Mischungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man bei Drücken von 100 bis 3000 bar und bei Temperaturen von 100 bis 330°C polymerisiert und als Katalysator ein Metallocenkatalysatorsystem verwendet. 5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Metallocenkatalysatorsystem verwendet, das als aktive Bestandteile

a) einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal,

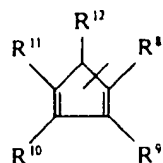
X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder —OR⁶, wobei

R⁶ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeutet, 25

R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₆-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R⁷)₃ mit 30

R⁷ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl,

Z für X oder



steht, wobei die Reste

R⁸ bis R¹² Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei gegebenenfalls auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R¹³)₃ mit 45

R¹³ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, oder wobei die Reste

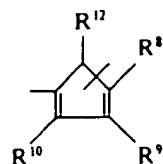
R⁴ und Z gemeinsam eine Gruppierung —[Y(R¹⁴)₂]_n— E— bilden, in der

Y für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

R¹⁴ für C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl oder C₆- bis C₁₅-Aryl 50

n für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4

E für



oder A steht, wobei

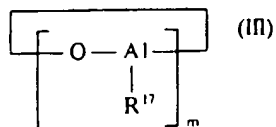
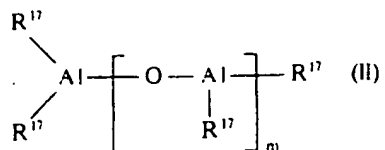
A —O—, —S—, >NR¹⁵ oder >PR¹⁵ bedeutet,

mit R¹⁵ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, Alkylaryl oder Si(R¹⁶)₃

mit R¹⁶ C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl oder Alkylaryl 65

sowie

b) eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel II oder III



wobei R^{17} eine C_1 - bis C_4 -Alkylgruppe bedeutet und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30 steht, enthält.